

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003533
 (43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C08F 20/26
 C08F 4/46
 C08F220/12
 C08F220/26
 C08F293/00
 C08F297/02
 G03F 7/039

(21)Application number : 2000-186118

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.2000

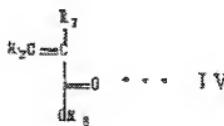
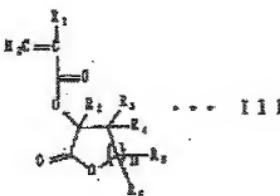
(72)Inventor : MATSUMOTO HITOSHI
 KUBO HIDEO

(54) (METH)ACRYLIC ACID POLYMER HAVING LACTONE RING IN SIDE CHAIN, AND PRODUCTION METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a (meth)acrylic polymer having a lactone ring in the side chain, whose molecular weight is controlled, and which has a unimodal and narrow molecular weight distribution.

SOLUTION: The production method of the acrylic acid polymer which polymerizes a compound shown by formula III (in the formula, R1 shows H or a methyl group; R3 or R4 shows a (substituted) 1-8C alkyl group, a (substituted) aryl group or an alkoxy carbonyl group, R2, R5 or R6 shows a H, a (substituted) 1-8C alkyl group, a (substituted) aryl group or an alkoxy carbonyl group, R7 shows a H or a methyl group, R8 shows a substitutional 1-12C alkyl group, a hydrocarbon group having a substitutional 3C or more alicyclic skeleton or an alkyl group or a hetero group having the hydrocarbon group having the alicyclic skeleton) is characterized by a method of an anion polymerization using a polymerization initiator such as an alkali metal or an organoalkali metal.



書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開2002-3533(P2002-3533A)

(43)【公開日】平成14年1月9日(2002. 1. 9)

(54)【発明の名称】ラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸重合体及びその製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C08F 20/26

4/46

220/12

220/26

293/00

297/02

G03F 7/039 601

【FI】

C08F 20/26

4/46

220/12

220/26

293/00

297/02

G03F 7/039 601

【審査請求】未請求

【請求項の数】5

【出願形態】OL

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願2000-186118(P2000-186118)

(22)【出願日】平成12年6月21日(2000. 6. 21)

(71)【出願人】

【識別番号】000004307

【氏名又は名称】日本曹達株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)【発明者】

【氏名】松本 仁志

【住所又は居所】千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)【発明者】

【氏名】久保 英夫

【住所又は居所】千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研

究所内

(74)【代理人】

【識別番号】100096482

【弁理士】

【氏名又は名称】東海 裕作 (外1名)

【テマコード(参考)】

2H025

4J015

4J026

4J100

【Fターム(参考)】

2H025 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BE10 BG00 BJ05 CB43 FA17

4J015 DA02

4J026 HA11 HA26 HA32 HA39 HA49 HB11 HB32 HB39 HB43 HB45 HB48 HE01

4J100 AL03Q AL08P AL08Q BA04Q BA05Q BA06Q BA10P BA10Q BA11P BA11Q BA72Q

BB01Q BC08Q BC09Q BC12Q BC43P BC43Q BC53P BC53Q BC58P BC65Q CA01 CA04

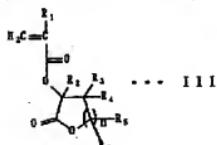
DA04 FA08 JA38

要約

(57)【要約】(修正有)

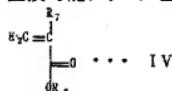
【課題】単峰性で分子量分布が狭く、分子量の制御されたラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体及びその製造方法の提供。

【解決手段】アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法に



より、式III化合物及びIV

(式中、R₁は、H、メチル基、R₃、R₄は置換基可能C1～C8アルキル基、置換基可能アリール基、アルコキシカルボニル基、R₂、R₅、R₆はH、置換基可能C1～C8アルキル基、置換可能アリール基、又はアルコキシカルボニル基、nは1～3)式4化合物



(式中、R₇は、H、メチル基、R₈は置換基可能C1～C12アルキル基、置換基可能C3以上との脂環式骨格を有する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有する

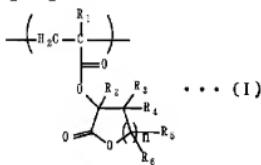
アルキル基、又はヘテロ基)を重合させるアルリル酸系重合体の製造方法。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)

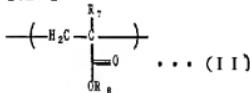
【化1】



(式中、R₁は、水素原子又はメチル基を表し、R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいC1～C8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、R₂、R₅及びR₆は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいC1～C8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、R₂及びR₆、並びにR₃及びR₅は一緒になって、環を形成してもよい基を表し、nは1～3のいずれかの整数を表し、nが2以上の場合、R₅、R₆はそれぞれ独立に、同一又は相異なっていてもよい基を表し、環内の炭素一炭素結合には、適宜2重結合を含んでいてもよい。)で表される繰り返し単位(A)を有し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.00～1.50であることを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体。

【請求項2】一般式(I)で表される繰り返し単位(A)と一般式(II)

【化2】

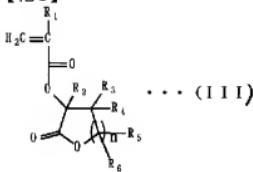


(式中、R₇は、水素原子、又はメチル基を表し、R₈は、置換基を有していてもよいC1～C12のアルキル基、置換基を有していてもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、又はヘテロ環基を表す。)で表される繰り返し単位(B)からなることを特徴とする請求項1に記載のアクリル酸系重合体。

【請求項3】一般式(I)で表される繰り返し単位(A)、及び一般式(II)で表される繰り返し単位(B)が、(A)～(B)型にブロック共重合していることを特徴とする請求項2に記載のアクリル酸系重合体。

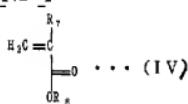
【請求項4】アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(III)

【化3】



(式中、R₁～R₆、及びnは、前記と同じ意味を表す。)で表される化合物、又は一般式(III)で表される化合物及び一般式(IV)

【化4】



(R₇及びR₈は前記と同じ基を表す。)で表される化合物を重合させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のアクリル酸系重合体の製造方法。

【請求項5】アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(III)又は一般式(IV)で表される化合物を重合後、一般式(III)又は一般式(IV)で表される化合物を重合させることを特徴とする請求項4に記載アクリル酸系重合体の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

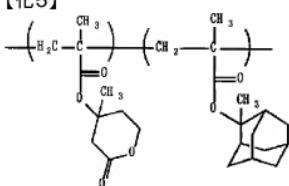
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸重合体及びその製造方法に関する。ラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸重合体は、次世代エキシマレーザーレジスト材料としての利用が期待される化合物である。

【0002】

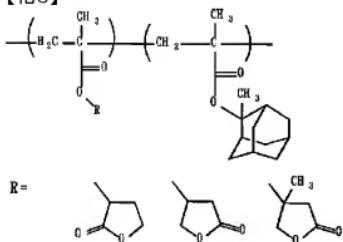
【従来の技術】ラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸重合体は、幾つか報告されている。例えば、J. Photopolym. Sci. Technol., 9, 1996, 509には、例えば下式【0003】

【化5】



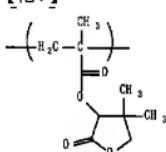
【0004】に示すアクリル酸共重合体が記載されている。また、J. Photopolym. Sci. Technol., 10, 1997, 545 には、下式【0005】

【化6】



【0006】に示すアクリル酸共重合体が記載されている。また、Macromol. Chem. Phys., 195, 1994, 2381 には例えれば、下式【0007】

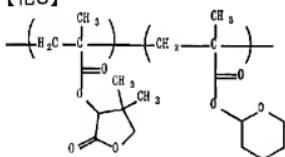
【化7】



【0008】に示す重合体が記載されている。

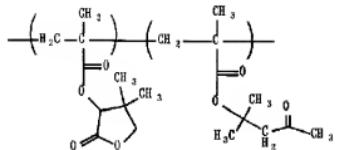
【0009】また、特開平10-207069号公報には、下記式【0010】

【化8】



【0011】で表される共重合体が記載されている。特開平11-15162号公報には、下記式【0012】

【化9】



[0013]

【発明が解決しようとする課題】しかし、J. Photopolym. Sci. Technol., 10, 1997, 545に記載されているアクリル酸共重合体は、ラジカル重合で合成され、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n が、1.68～2.56と満足のいくものでなかった。また、他の文献においては、 M_w/M_n の値は明記されておらず、ラジカル重合で合成されていることから、分子量分布は、先と同様に満足のいくものでないことが予想されるものであった。また、特開平10-207069号公報、及び特開平11-15162号公報記載されている共重合体は分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.90、2.13であり、満足のいくものではなかった。

【0014】分子量分布(M_w/M_n)が狭く、かつ分子量制御された重合体を得る重合法としては、イオン重合法、特にリビングアニオン重合法が最適な手法ではあるが、単純な構造のラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル系モノマーでは、重合反応が進行しなかった。

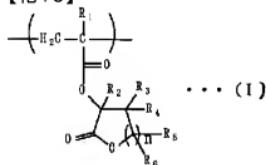
【0015】本発明は、単峰性で分子量分布が狭く、且つ、分子量の制御された、ラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリルの重合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0016]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を達成すべく鋭意研究した結果、ラクトン環カルボニル基の β 位に水素原子を有するモノマーでは、重合の初期段階でカルボアニオンによる β 位水素の引き抜きが生じて重合反応が進行しないことを見出し、 β 位の水素がすべて置換されたラクトン環を有する(メタ)アクリル系モノマーを用いればリビングアニオン重合法により重合を行うことができ、分子量分布が狭く、且つ分子量の制御された重合体が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、(1)一般式(I)

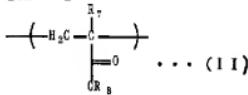
[化10]



(式中、 R_i は、水素原子又はメチル基を表し、 R_3 、及び R_4 は、それぞれ独立に、置換基

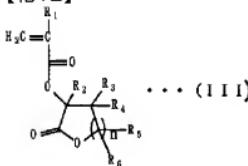
を有していてもよいC1～C8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいC1～C8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、R₂及びR₃、並びにR₃及びR₄は一緒になって、環を形成してもよい基を表し、nは1～3のいずれかの整数を表し、nが2以上の場合、R₅、R₆はそれぞれ独立に、同一又は相異なっていてもよい基を表し、環内の炭素～炭素結合には、適宜2重結合を含んでいてもよい。)で表される繰り返し単位(A)を有し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.00～1.50であることを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体、(2)一般式(I)で表される繰り返し単位(A)と一般式(II)

【化11】



(式中、R₁は、水素原子、又はメチル基を表し、R₂は、置換基を有していてもよいC1～C12のアルキル基、置換基を有していてもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、又はヘテロ環基を表す。)で表される繰り返し単位(B)からなることを特徴とする(1)に記載のアクリル酸系重合体、(3)一般式(I)で表される繰り返し単位(A)、及び一般式(II)で表される繰り返し単位(B)が、(A)～(B)型にブロック共重合していることを特徴とする(2)に記載のアクリル酸系重合体、(4)アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(III)

【化12】



(式中、R₁～R₆、及びnは、前記と同じ意味を表す。)で表される化合物、又は一般式(III)で表される化合物及び一般式(IV)

【化13】



(R₁及びR₂は前記と同じ基を表す。)で表される化合物を重合させることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のアクリル酸系重合体の製造方法、(5)アルカリ金属又

は有機アリカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(III)又は一般式(IV)で表される化合物を重合後、一般式(III)又は一般式(IV)で表される化合物を重合させることを特徴とする(4)に記載のアクリル酸系重合体の製造方法、に関する。

【0018】

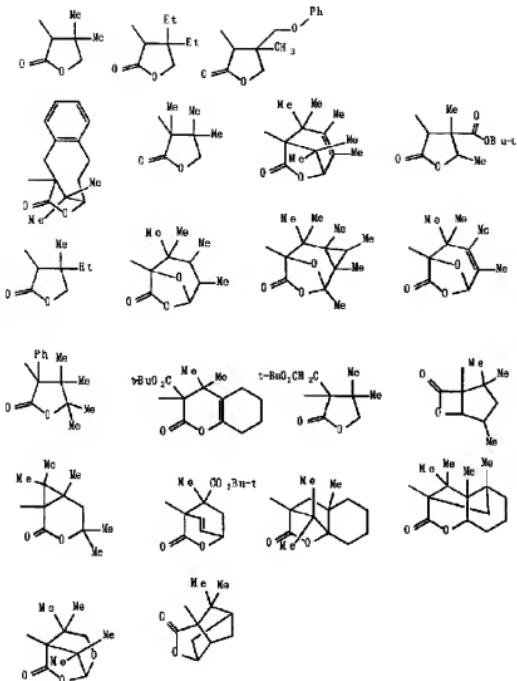
【発明の実施の形態】一般式(I)で表される繰り返し単位中、R₁は、水素原子又はメチル基を表す。R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいC1～C8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R₃、及びR₄として具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、フェノキシメチル基、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、t-ブトキシカルボニル基等を例示することができる。

【0019】R₂、R₅及びR₆は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいC1～C8のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、具体的には、R₃、R₄で例示した同じ基を例示することができる。

【0020】nは1～3のいずれかの整数を表し、nが2以上の場合、R₅、R₆はそれぞれ独立に、同一又は相異なっていてもよい基を表し、R₂及びR₅並びにR₃及びR₄は一緒にになって、環を形成してもよい基を表す。また、環内の炭素ー炭素結合には、適宜2重結合を含んでいてもよい。以上の条件を満たすラクトン環とし、具体的には下記式に示す基を例示することができる。

【0021】

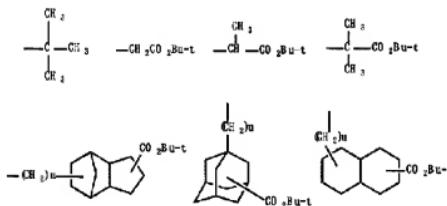
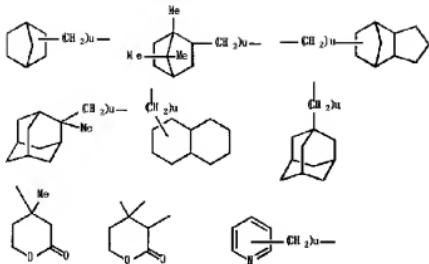
【化14】



【0022】本発明において用いられる一般式(II)で表される繰り返し単位中、R₁は水素原子、又はメチル基を表す。また、R₈は、置換基を有していてもよいC1～C12のアルキル基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、又はヘテロ環基を表す。特に、酸分解・脱離基が好ましく、更に酸により脱離・分解し得るt-ブチル基を持つ基が好ましい。ここで、酸分解・脱離基とは酸により分解及び／又は脱離する基を意味する。

【0023】具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、テラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テラヒドロピラニル基、トリフェニルメチル基、トリメチルシリル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、t-ブチルジメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、及び下記式【0024】

【化15】



【0025】(式中、uは0又は1を表す。)で表されるような官能基を例示することができる。さらに、下記式【0026】

【化16】



【0027】(式中、R₉はC1～C20の無置換又はアルコキシ置換のアルキル基、C5～C10のシクロアルキル基、又はC6～C20の無置換又はアルコキシ置換のアリール基を表し、R₁₀は、水素又はC1～C3のアルキル基を表し、R₁₁は水素、C1～C6のアルキル基、又はC1～C6のアルコキシ基を表す。)で表される基を例示することができ、このような置換基として具体的には、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-(イソプロポキシ)エチル基等を例示することができる。一般式(I)で表される繰り返し単位(A)と一般式(II)で表される繰り返し単位(B)の構造は、特に限定されず、例えばランダム結合、又はブロック結合いずれの構造をとることができるが、(A)-(B)型にブロック共重合した構造がほしい。

【0028】本発明において用いられる重合開始剤は、アルカリ金属又は有機アルカリ金属からなり、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等を例示することができ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル

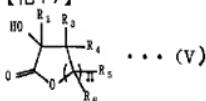
化物、アリール化物等を使用することができ、具体的には、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等を挙げることができる。

【0029】本発明に使用される一般式(III)で表される化合物中、R₁～R₆、及びnは、前記と同じ意味を表すし、具体的には、先と同様の置換基を例示することができる。一般式(IV)で表される化合物中、R₁及びR₆は前記と同じ基を表し、具体的には、先と同様の置換基を例示することができる。

【0030】一般式(III)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(1)(メタ)アクリル酸クロライドと一般式(V)

【0031】

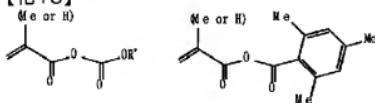
【化17】



【0032】(式中、R₁～R₆、及びnは前記と同じ意味を表す。)で表されるラクトン誘導体を塩基存在下反応させる方法(2)(メタ)アクリル酸と一般式(V)で表されるラクトン誘導体を脱水剤の存在下、脱水結合させる方法、(3)(メタ)アクリル酸混合無水物と一般式(V)で表されるラクトン誘導体を塩基存在下に反応させる方法、(4)(メタ)アクリル酸イミダゾールと一般式(V)で表されるラクトン誘導体を反応させる方法、等で合成することができる。

【0033】上記反応(1)、(3)に用いられる塩基として、有機塩基、無機塩基とも使用することができるが、中でも有機塩基が好ましく、更に、3級アミン、ピリジン等の芳香族アミンが好ましく、これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。具体的には、トリエチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミンと4-ジエチルアミノピリジンの組み合わせ等を例示することができる。また、上記反応(3)に用いられる(メタ)アクリル酸混合無水物としては、下式**【0034】**

【化18】



【0035】(式中、R'は、メチル基、エチル基、t-ブチル基等のアルキル基を表す。)で表される化合物を例示することができる。これらの化合物は、(メタ)アクリル酸と対応する酸クロライドを塩基の存在下反応させることにより合成することができる。上記反応(2)に用いられる脱水剤としては、N, N'-ジシクロヘキシカルボジイミド等のカルボジイミド、トリフェニルホスフィン-アジドカルボン酸エステル-トリエチルアミンの光延試薬、向山試薬等を例示することができる。

【0036】また、この反応において4-ジメチルアミノピリジン等の3級アミンを触媒量添加すると反応が促進される。上記反応(4)で用いられる(メタ)アクリル酸イミダゾールは、(メタ)アクリル酸とカルボニルジイミダゾールより、塩基の存在下合成することができる。合成された(メタ)アクリル酸エステルは、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、蒸留等の操作により精製することができる。

【0037】本発明のラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸重合体は、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、合成された一般式(III)で示される化合物をアニオン重合することにより得ることができる。反応は、(1)モノマーの混合溶液中に、重合開始剤を滴下する方法、(2)重合開始剤を含む溶液に、モノマー混合液を滴下する方法いずれの方法でも行うことができるが、分子量、及び分子量分布を制御するためには(2)の方法が好ましい。この反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、-70°C～室温の温度下で行われる。

【0038】アニオン重合用の有機溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他、アソール、ヘキサメチルホスホルアミド等のアニオン重合において通常使用される有機溶媒を挙げることができ、これらは一種単独又は一種以上の混合溶媒として使用することができる。特にTHF、THF-ヘキサンの混合系が好ましい。その混合比は特に制限されないが、THF/ヘキサンの容量比が100/0～80/20の範囲が特に好ましい。

【0039】以上の反応において得られたアクリル酸重合体は、重量平均分子量は、2、000～50,000の範囲が好ましく、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.00～1.50の範囲にあり、分子量分布が単峰性で狭く、構造が制御された重合体であり、レジスト材料として好適な化合物である。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

【0041】参考例1窒素雰囲気下において、ジクロロメタン120ml中に、パントラクトン18.86 gとメタクリル酸12.91 gと4,4'-ジメチルアミノピリジン1.46 gを加え0°Cに保持しながら、N、N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド35.08 gを10分間かけて滴下し、さらに10分間0°Cを保持して搅拌した。室温に戻して5時間搅拌を継続した後、反応中に析出した析出物をろ別して、ろ液を0.5 N塩酸50 mlで4回、そして、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を留去した。得られた粗生成物は、シリカゲルカラムで精製して目的物であるメタクリル酸パントラクトニル16.89 gを得た。

【0042】実施例1窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン21.6 gを-40°Cに保持し、搅拌下sec-二プチルリチウム2.4ミリモルを加えて、メタクリル酸パントラクトニル2.4 gを滴下しさらに1時間反応を継続した。メタノールにより反応を停止させた後、直ちに反応液を多量の水にあけてポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60°Cで10時間減圧乾燥して白色粉末状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は95%であった。

【0043】このポリマーのGPC分析を行ったところ、 $M_n = 6000$ 、 $M_w/M_n = 1.29$ の単分散ポリマーであった。のことから、重合反応ははら副反応を生起することなく進行し、設定通りの重合体が得られたことを確認した。

【0044】実施例2窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン42.0gを−40°Cに保持し、攪拌下sec−ブチルリチウム1.4ミリモルを加えて、2−メチル−アダマンチルメタクリレート4.0gを滴下して1時間反応を継続した。反応液の一部を取り出して、ガスクロマトグラフィーにて2−メチル−アダマンチルメタクリレートモノマーが完全に消費されていることを確認した後に、反応系を−60°Cに再冷却保持して、メタクリル酸バントラクトニル4.0gを滴下してさらに2時間反応を継続した。塩酸1.4ミリモルのメタノール溶液を反応系に投入して反応を停止した後、直ちに反応液を多量の水にあけてポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60°Cで10時間減圧乾燥して白色粉末状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は96%であった。このポリマーのGPC分析を行ったところ、 $M_n = 6600$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ の単分散ポリマーであった。のことから、重合反応ははら副反応を生起することなく進行し、設定通りの重合体が得られたことを確認した。

【0045】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、初めて分子量分布が狭く、単峰性であるラクトン環を有する(メタ)アクリル系重合体の得ることができた。ラクトン環を側鎖に有するアクリル酸重合体は次世代レジスト材料として注目されている化合物である。